

PARTICULES INORGANIQUES DISSYMETRIQUES ET PROCEDE POUR LEUR PREPARATION

La présente invention concerne des particules inorganiques de taille nanométrique ou mésoscopique portant de manière régiosélective deux fonctionnalités chimiques ou biochimiques différentes, ainsi qu'un procédé pour leur 5 préparation.

Les particules dissymétriques, de taille nanométrique ou submicronique, portant à leur surface différentes fonctionnalités, ont été largement étudiées en vue de développer leur utilisation dans divers domaines techniques. Ainsi, les 10 particules portant des groupements hydrophiles et des groupements hydrophobes répartis de façon anisotrope à leur surface peuvent être utilisées pour stabiliser des émulsions.

WO 01/85324 (Chane-Ching) décrit un procédé de préparation de particules solides à caractère amphiphile. Le 15 procédé consiste à modifier partiellement la surface d'une nanoparticule minérale par des chaînes organiques à caractère hydrophobe. Le produit obtenu est une composition émulsifiante comprenant des particules minérales nanométriques ayant un cœur en matière minérale et un 20 revêtement organique hydrophobe sur une partie de sa surface, le revêtement hydrophobe étant obtenu notamment par liaison covalente à partir d'un composé comprenant une longue chaîne alkyle et un groupe silanol.

WO 03/039724 (Chane-Ching) décrit des émulsions stabilisées par des particules minérales solides de dimensions nanométriques à la surface desquelles sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe. Les particules minérales (oxyde, hydroxyde, oxy-hydroxyde, par exemple silice) possèdent un caractère hydrophile intrinsèque et un caractère 25 hydrophobe apporté par des groupes organiques appropriés fixés à leur surface. Les particules sont obtenues par un procédé consistant à former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse de particules colloïdales de dimensions 30

nanométriques et de surface hydrophile, l'une des deux phases comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer aux particules colloïdales dans les proportions définies ; ajouter l'une des phases à l'autre ; soumettre le mélange à une émulsification ; et récupérer les agents stabilisants présents aux interfaces de l'émulsion obtenue, sous forme d'une dispersion en milieu aqueux ou hydrophobe, ou sous forme de poudre sèche. Un autre procédé consiste à former une émulsion intégrant des tensioactifs moléculaires et des particules colloïdales d'oxyde, d'hydroxyde ou d'oxy-hydroxyde métallique de dimensions nanométriques et de charge surfacique non nulle aux interfaces de type eau/huile ; fixer par liaison covalente à la surface desdites particules ainsi ancrées aux interfaces du type eau/huile des chaînes organiques à caractère au moins majoritairement hydrophobe par mise en œuvre d'un réactif soluble dans la phase continue et comprenant une chaîne organique à caractère au moins majoritairement hydrophobe ; éliminer au moins partiellement les tensioactifs moléculaires présents à la fin de la 2^{ème} étape ; récupérer les particules de surface modifiée obtenues aux interfaces du type eau/huile, sous forme d'une dispersion en milieu aqueux ou hydrophobe, ou sous forme d'une poudre sèche.

WO 03/039725 (Chane-Ching) décrit la préparation de particules minérales de phosphate ou de vanadate à la surface desquelles sont liées des chaînes organiques à caractère hydrophobe, les liaisons entre les chaînes et la surface des particules étant réparties de manière non homogène, ce qui confère aux particules un caractère amphiphile effectif. Une composition émulsifiante contenant les particules amphiphiles peut être préparée par un procédé consistant à former une phase hydrophobe et une dispersion aqueuse de particules colloïdales de dimensions nanométriques (de phosphate ou de vanadate), l'une des deux phases comprenant un agent tensioactif moléculaire susceptible de s'associer aux particules colloïdales dans les proportions définies ; ajouter l'une

des phases à l'autre ; soumettre le mélange à une émulsification.

Dans les divers documents Chane-Ching de l'art antérieur précité, chaque particule peut être divisée par un 5 plan de section droit en deux surfaces S1 et S2 telles que chacune des surfaces S1 et S2 représente au moins 20% de la surface totale de la nanoparticule ; et la densité surfacique de chaînes organiques liées à S2 est supérieure à au moins 5 fois la densité surfacique de chaînes à caractère 10 hydrophobe liées à S1. Il apparaît ainsi que les particules ont une zone portant majoritairement mais non exclusivement des groupes de surface hydrophiles, et une zone portant majoritairement mais non exclusivement des groupes de surface hydrophobes.

15 On connaît en outre un procédé de préparation de particules de silice à la surface desquelles des petites particules de polystyrène sont fixées. Ledit procédé comprend une première étape au cours de laquelle on prépare une suspension de particules de silice, une deuxième étape 20 au cours de laquelle on adsorbe sur lesdites particules de silice un macromonomère de méthacrylate de PEG hydrophile, une troisième étape au cours de laquelle on effectue une polymérisation en émulsion de styrène en présence des particules de silice modifiées. Les particules obtenues par 25 ce procédé sont constituées par un cœur en silice et de petits nodules de polymère répartis de manière régulière à la surface du cœur de silice. (Cf. *Syntheses of Raspberrylike Silica/Polystyrene Materials*, S. Reculusa, et al., *Chem. Mater.* 2002, 14 2354-2359).

30 Les divers procédés de l'art antérieur ne permettent cependant pas d'obtenir en grande quantité des nanoparticules dont la surface est fonctionnalisée de manière régiosélective.

35 Le but de la présente invention est de fournir des particules inorganiques de dimensions nanométriques ou mésoscopiques portant de manière régiosélective deux

fonctionnalités chimiques ou biochimiques différentes. Par dimensions nanométriques, on entend des dimensions comprises entre 1 nm et 100 nm. Par dimensions mésoscopiques, on entend des dimensions comprises entre 100 nm et 1 μ m.

5 Les particules selon la présente invention sont des particules de dimensions nanométriques ou mésoscopiques, constituées par un matériau inorganique. Elles sont caractérisées en ce que leur surface est divisée en deux zones Z1 et Z2, la zone Z1 porte des groupes F1 et la zone Z2 porte des groupes F2 différents des groupes F1, la zone Z1 étant exempte de groupes F2 et la zone Z2 étant exempte de groupes F1. L'aire de chaque zone représente au moins 5% de l'aire totale d'une particule, de préférence au moins 10%, plus particulièrement au moins 20%.

10 15 Les particules de l'invention sont désignées ci-après par "particules dissymétriques".

Le matériau inorganique A peut être un oxyde minéral ou un métal. L'oxyde minéral peut être choisi par exemple parmi la silice, les oxydes de fer, les aluminosilicates (tels que par exemple les argiles et les zéolithes), le dioxyde de titane ou l'alumine. Le métal peut être choisi par exemple parmi les métaux stables en milieu aqueux (par exemple l'or, l'argent et le palladium). La silice est particulièrement préférée comme matériau inorganique A.

20 25 Les groupes fonctionnels F1 et F2 peuvent être choisis parmi des nombreux groupements fonctionnels, en fonction des utilisations envisagées pour les particules dissymétriques de l'invention. Par exemple, lorsque les particules dissymétriques sont destinées à stabiliser des émulsions, F1 sera un groupe hydrophile et F2 un groupe hydrophobe.

30 35 Les particules dissymétriques de l'invention peuvent être préparées à partir de particules inorganiques de dimensions nanométriques ou mésoscopiques (désignées ci-après par "particules initiales") par un procédé qui comprend les étapes suivantes :

- 1) masquage d'une zone Z2 de la surface des particules initiales par fixation d'un nodule de polymère ;
- 2) traitement des particules masquées obtenues à la fin de l'étape 1) pour obtenir une modification de la zone de surface Z1 non masquée desdites particules ;
- 3) élimination du nodule de polymère après modification de la zone Z1;
- 4) éventuellement, modification de la surface de la zone Z2 des particules après démasquage.

10 Les particules initiales utilisées lors de l'étape 1) du procédé de l'invention peuvent avoir une forme de sphère, d'ellipse, de disque, de plaquette ou de bâtonnet. Dans un mode de réalisation préféré, les particules initiales ont une forme substantiellement sphérique.

15 Le polymère utilisé pour le masquage de la zone Z2 de la surface des particules initiales comprend des unités récurrentes $-\text{CH}_2-\text{CRR}'-$, identiques ou différentes, dans lesquelles :

- R représente H ou un groupe alkyle
- R' représente H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un alkénylaryle, un groupe pyridyle, un groupe nitrile, un groupe $-\text{COOR}''$ ou un groupe $-\text{OC(O)R}''$ dans lesquels R'' est H, un alkyle ou un alkényle.

20 Un substituant R, R' ou R'' qui représente un groupe alkyle ou un groupe aryle peut porter un groupe fonctionnel choisi par exemple parmi les halogénures et les groupes amino.

25 Ledit polymère constituant le nodule peut être réticulé ou non réticulé.

30 Un polystyrène ou un copolymère de styrène et de divinylbenzène sont particulièrement préférés comme matériau pour le nodule de polymère.

35 Les particules obtenues à la fin de l'étape 1), constituées par une partie inorganiques et un nodule de polymère seront désignées ci-après par "particules hybrides".

L'étape 1) peut être effectuée avantageusement selon le procédé de préparation de particules hybrides de dimensions nanométriques ou mésoscopiques décrit dans la demande de brevet FR02/13800 déposée le 05/11/2002. Ledit procédé 5 comprend les étapes suivantes :

1a) modification de la surface des particules initiales à l'aide d'un agent de couplage C qui comprend une fonction F_c qui présente une affinité pour un ou plusieurs précurseurs du polymère B ;

10 1b) mise en contact des particules initiales modifiées obtenues à la fin de l'étape 1a) avec le(s) précurseurs du polymère B, en présence d'un amorceur radicalaire et d'un agent tensioactif en solution dans un solvant, dans des proportions qui permettent la formation d'un nodule de 15 polymère par particule initiale.

Pour l'étape 1a), il est avantageux d'utiliser une quantité d'agent de couplage qui correspond à environ 0,1 mole d'agent de couplage par m^2 de surface de particule de silice.

20 Si N_p désigne le nombre de germes de polymérisation, TA l'agent tensioactif et I l'amorceur radicalaire, alors le nombre de germes de polymérisation peut être estimé en première approximation par la relation $N_p \approx [TA]^{0,6} [I]^{0,4}$. Pour chaque cas particulier, en fonction du nombre de particules 25 A présentes dans le milieu réactionnel et de leur dimension, l'opérateur effectuera des essais préliminaires, à la portée de l'homme de métier, en faisant varier les concentrations de TA et de I, afin de déterminer les concentrations optimales. Une autre mode opératoire consiste à fixer la quantité 30 de monomère, d'amorceur et de tensioactif, ainsi que la durée et la température de réaction, et à effectuer des essais avec différentes concentrations de particules de silice ayant une dimension donnée, afin de déterminer la quantité optimale desdites particules. Ce second mode de mise en 35 œuvre est particulièrement préféré. La mise en œuvre des étapes 1a) et 1b) du procédé permet d'obtenir des particules

dissymétriques sous forme d'une solution colloïdale dans un solvant.

La mise en œuvre des étapes 1a) et 1b) du procédé permet d'obtenir des particules hybrides sous forme d'une solution colloïdale, qui peut être utilisée telle quelle pour l'étape 2).

Pour l'étape 1a) du procédé, il est préférable d'utiliser des particules inorganiques initiales ayant une distribution de taille étroite, pour obtenir des particules hybrides de même nature. En effet, lors de l'étape 1b), les nodules de polymère qui se forment ont tous sensiblement la même dimension. Avec des particules inorganiques plus grosses ou plus petites, ils formeront des particules hybrides en forme de bonhomme de neige. Avec des particules inorganiques de même dimension, ils formeront des particules hybrides en forme d'haltère. Les particules inorganiques très petites pourront ne pas fixer de nodule, et les particules inorganiques très grosses pourront fixer deux nodules. Les particules inorganiques initiales sont utilisées de préférence pour l'étape 1a) sous forme d'une suspension colloïdale dont le taux de matière solide est entre 2 et 35%, de préférence de 10 à 25% et dont le pH est ajusté de façon à permettre l'interaction avec l'agent de couplage C.

La mise en œuvre du procédé de masquage décrite ci-dessus est particulièrement adaptée pour des particules de silice ayant un diamètre d'environ 100 nm. De telles particules peuvent être obtenues par voie sol-gel, bien connue notamment sous le nom de procédé Stöber. Selon ce procédé, une solution hydroalcoolique basique est préparée par addition d'une solution aqueuse d'ammoniaque à un volume donné d'alcool, de préférence l'éthanol. Après homogénéisation, un précurseur de silice de type tétraalkoxy-silane, de préférence le tétraéthoxysilane, est ajouté, et la réaction se produit pendant au moins 12 heures sous agitation modérée et en contrôlant la température.

L'étape 1a) peut être mise en œuvre selon différents modes de réalisation.

Selon un premier mode de réalisation, on utilise comme agent de couplage C, une macromolécule possédant une chaîne hydrophile terminée par une fonction polymérisable F_c , ladite macromolécule étant désignée ci-après par macromonomère. On met en contact ledit macromonomère avec les particules initiales, et on maintient le milieu réactionnel sous agitation pendant une certaine durée. Comme exemples de macromonomères, on peut citer les poly(oxyde d'éthylène), les hydroxycelluloses, les poly(vinylpyrrolidone), les poly(acide acrylique) et les poly(alcool polyvinyle), lesdits composés portant la fonction F_c polymérisable par voie radicalaire précitée. La fonction polymérisable F_c peut être par exemple un groupe vinyle, un groupe méthacrylate ou un groupe allyle. Lorsque les particules initiales sont des particules de silice, on peut avantageusement utiliser comme macromonomère un poly(éthylèneglycol) monométhyléther méthacrylate. Pour déterminer la quantité de macromonomère nécessaire, on peut par exemple mesurer l'isotherme d'adsorption du macromonomère choisi sur la particule initiale. Si une adsorption est effectivement observée, l'homme de métier pourra effectuer des essais préliminaires en se plaçant à de faibles concentrations (qui sont en général suffisantes pour éviter de favoriser la nucléation de particules dans la phase continue au cours de l'étape 1b)), pour déterminer les conditions optimales. La durée requise pour assurer une adsorption complète du macromonomère sur la particule initiale lors de l'étape 1a) doit être ajustée en fonction de la nature du macromonomère et de la particule initiale. Une durée de 24 heures est généralement suffisante.

Selon un deuxième mode de réalisation, l'étape 1a) peut être mise en œuvre par greffage covalent d'un agent de couplage C portant une fonction F_c copolymérisable avec le(s) précurseur(s) du polymère. Lorsque le matériau constituant les particules initiales est un oxyde minéral, l'agent de

couplage fixé par greffage covalent peut être choisi parmi les dérivés organométalliques tels que les organosilanes répondant à la formule $R^1_nSiX_{4-n}$ ($n=1$ à 3), dans laquelle X est un groupe hydrolysable (par exemple un halogène ou un alkoxyde) et R^1 est un radical comprenant le groupe fonctionnel F_c précité. Comme exemple d'un tel agent de couplage, on peut citer les allyltrialkoxy silanes. La surface de la nanoparticule inorganique est alors modifiée de façon à permettre la fixation des nuclei de polymère en croissance.

10 Dans ce cas, le procédé de modification des nanoparticules inorganiques consiste à faire adsorber l'agent de couplage à la surface des nanoparticules, puis à chauffer le milieu réactionnel à la température requise pour assurer le greffage covalent du composé par réaction d'hydrolyse-condensation 15 des groupes X avec les groupements hydroxyles de surface. L'excès des divers réactifs peut être éliminé du milieu réactionnel en fin de procédé par dialyse. Les nanoparticules ainsi obtenues sont formées par un cœur en matériau inorganique portant à sa surface des substituants organiques 20 qui ont une fonction polymérisable libre. Ce procédé est particulière intéressante lorsque l'oxyde minéral est une silice. Lorsque le matériau constituant les particules initiales est un métal, l'agent de couplage fixé par greffage covalent peut être choisi parmi les organothiols RSH et 25 les amines RNH_2 dans lesquels R est un substituant portant le groupe fonctionnel F_c présentant une affinité pour le polymère ou un précurseur dudit polymère. Comme exemple d'un tel agent de couplage, on peut citer la 4-vinylaniline.

30 Dans un troisième mode de réalisation, les particules initiales sont mises en suspension à pH proche de la neutralité de sorte qu'elles sont chargées en surface, en présence d'un composé amphiphile constitué par une partie hydrophobe qui possède un groupe polymérisable et par une tête polaire qui porte une charge opposée à celle de la surface. Les composés amphiphiles peuvent s'adsorber fortement 35 à la surface de la particule initiale par des interactions

électrostatiques. Ces molécules amphiphiles, qui présentent simultanément un caractère tensioactif (surfactant) et qui sont des monomères, sont connues par l'homme de l'art sous le nom de surfmères. Comme exemple de surfmère, on peut 5 citer les composés dérivés de styrène sulfonates (à tête polaire hydrophile chargée négativement) et les alkylammonium quaternaires (à tête polaire chargée positivement), les deux types de composés étant porteurs d'un groupe hydrophobe (tel qu'une longue chaîne alkyle par exemple) terminé par 10 une fonction polymérisable. Le bromure de N,N-diméthyl-N-[11-(p-vinylbenzoyloxy)undecyl] octadécyl-ammonium, dont la synthèse est décrite par Jung et al. dans Langmuir 2000, 16, 4185-4195), est un cas typique d'ammonium quaternaire polymérisable.

15 L'étape 1b) peut être effectuée en mettant en contact les particules modifiées obtenues à la fin de l'étape 1a) avec un ou plusieurs monomères précurseurs du polymère en présence d'un amorceur de polymérisation, le(s)dit(s) monomère(s) portant des fonctions F_B capables de réagir avec 20 les fonctions F_C . On peut arrêter le processus de polymérisation de l'étape 2b) en refroidissant le milieu réactionnel jusqu'à la température ambiante ou en ajoutant un inhibiteur de polymérisation radicalaire, puis en dialysant le milieu réactionnel refroidi de façon à éliminer les traces de 25 monomère et d'amorceur qui n'ont pas réagi, ainsi que l'excès d'agent tensioactif et de l'éventuel inhibiteur.

Le monomère est choisi de préférence parmi les composés ayant un groupe vinyle qui joue le rôle de fonction polymérisable F_B . De tels composés répondent par exemple à la 30 formule $H_2C=CRR'$ dans laquelle R et R' ont la signification donnée précédemment. On peut citer en particulier les monomères qui contiennent un groupe vinyle, notamment le styrène, l' α -méthylstyrène, la vinyl-pyridine, l'acétate de vinyle, ou le propionate de vinyle. On peut également citer 35 les monomères comprenant un groupe acrylique, notamment les esters vinyliques du type méthacrylate de méthyle, acrylate

d'éthyle, acrylate de butyle, méthacrylate d'éthylhexyle, acrylonitrile, méthacrylonitrile.

Pour l'obtention d'un nodule de polymère réticulé, on utilise un mélange de monomères comprenant un ou plusieurs 5 des monomères ci-dessus, et un monomère réticulant comprenant un second groupe F_B . Comme exemple de monomères réticulants, on peut citer le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA), le diméthacrylate de diéthylène glycol, le méthacrylate de vinyle, le divinylbenzène. La proportion de 10 monomère capable de réticuler par rapport au monomère monofonctionnel est de préférence de 1 à 10% en poids.

On utilise de préférence comme solvant, l'eau ou un mélange eau-alcool (de préférence l'éthanol) dans des proportions eau/alcool entre 100/0 et 50/50.

15 L'agent tensioactif présent dans le milieu réactionnel dans l'étape 1b) permet d'effectuer la réaction en émulsion ou en miniémulsion. Il peut être choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques ou non ioniques. Pour 20 les agents tensioactifs non ioniques, on peut utiliser par exemple les alkylphénols polyoxyéthylénés. Comme agent tensio-actif anionique, on peut utiliser par exemple un alkyl benzène sulfonate ou un alkyl sulfonate. Lorsque la 25 polymérisation est effectuée en dispersion, on ajoute au milieu réactionnel un stabilisant stérique tel qu'une poly(N-vinylpyrrolidone) ou l'hydroxypropylcellulose. Certains de ces composés ont été cités comme agent de couplage et remplissent par conséquent une double fonction.

La mise en œuvre de l'étape 2) dépend d'une part de la 30 nature des fonctions F_1 que l'on veut greffer sur la zone Z_1 des particules obtenues à la fin de l'étape 1), et d'autre part de la nature de l'agent de couplage portant la fonction F_c utilisé lors de la première étape.

35 Lorsque l'agent de couplage est un macromonomère fixé sur la particule initiale par adsorption, il peut être éliminé simplement de la zone Z_1 par désorption, après masquage de la zone Z_2 . La zone Z_1 constitue alors une surface

d'oxyde vierge qui peut être modifiée à l'aide de tout composé capable de réagir avec les fonctions hydroxyle qui se trouvent à la surface des matériaux inorganiques constituant les particules initiales, à condition que ledit composé ne soit pas un solvant du polymère utilisé pour masquer la zone Z2 lors de l'étape 1). A titre d'exemple de composés, on peut citer les silanes, et notamment les trialkoxysilanes porteurs d'un groupe fonctionnel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{X}$ dans lequel X est une amine, un thiol ou un groupement glycidoxy, ledit groupement permettant éventuellement des couplages ultérieurs avec d'autres molécule. Le traitement de la zone Z1 à l'aide d'un trialkoxysilane peut être effectué dans tout solvant qui n'est pas un solvant du polymère. On utilisera avantageusement le même solvant que celui de l'étape 1).

Lorsqu'au cours de l'étape 1), l'agent de couplage portant la fonction F_c est greffé par une liaison covalente sur la particule inorganique initiale, il est a priori plus difficile d'obtenir une surface de zone Z1 analogue à la surface des particules initiales avant l'étape 1). Lorsque la nature du polymère à fixer permet l'utilisation d'un agent de couplage portant comme fonction F_c la fonction F'_1 que l'on souhaite fixer sur la zone Z1, l'étape 2) est effectuée en même temps que l'étape 1). Lorsque F'_1 ne correspond pas à F_c , les tentatives pour éliminer ladite fonction F_c avant de fixer les fonctions F'_1 peuvent aboutir au détachement des nodules de polymère. Il est alors préférable de transformer la fonction F_c en fonction F'_1 par les méthodes classiques de la chimie, qui sont à la portée de l'homme de métier.

La mise en œuvre de l'étape 3), c'est-à-dire le démasquage de la zone Z2 des nanoparticules par élimination du nodule de polymère, est avantageusement effectuée par voie physique.

Dans un premier mode de réalisation, l'étape 3) comprend une première étape 3a) au cours de laquelle on détache le nodule de polymère des particules hybrides modifiées, par ultracentrifugation ou par sonication, et une étape 3b) au

cours de laquelle on élimine les particules de polymère libérées par le démasquage. L'étape 3a) peut être effectuée par ultracentrifugation ou par sonication d'une suspension aqueuse de particules hybrides modifiées, dans les 5 conditions qui génèrent une force de cisaillement suffisante pour détacher les nodules de polymère de la partie inorganique des particules hybrides modifiées. La suspension peut contenir en outre un agent tensioactif. La détermination des conditions de mise en œuvre propre à 10 chaque cas particulier est à la portée de l'homme de métier. L'ultracentrifugation peut être effectuée par exemple à l'aide d'une ultracentrifugeuse Beckman TLX-120 qui génère de hautes forces centrifuges pour de petits échantillons (4 x 1,5 mL) et qui propose des vitesses allant de 5 000 à 15 120 000 tours par minute (soit 627 000 g) avec un contrôle de température de 2 à 40°C. La sonication peut être effectuée par exemple dans une cuve à ultrasons de type Fisherbrand FB 11002, à puissance maximale. Pour l'étape 3b), la suspension contenant les particules inorganiques et 20 les particules organiques obtenue après démasquage est soumise à une ultracentrifugation en adaptant la vitesse, la durée et le nombre de cycles pour obtenir deux phases ayant chacune une pureté d'au moins 99 %. Dans un mode de réalisation particulier, la suspension est amenée à une 25 densité entre 1,05 et 2, par addition d'un composé miscible avec l'eau et de forte densité, par exemple un polyalcool, un polyéther ou une polyamine, en présence d'un agent tensioactif. L'agent tensioactif évite l'agglomération des particules dans la suspension. L'intervalle de densité visé 30 favorise le crémage des nanoparticules organiques et la sédimentation des particules inorganiques.

Dans un deuxième mode de réalisation, le démasquage des particules hybrides modifiées et la séparation des particules organiques libérées sont effectuées simultanément. 35 Par exemple, lorsque les particules comportent un nodule de polymère fixé à l'aide d'un macromonomère comme agent de

couplage, on soumet une suspension desdites particules contenant en outre un agent tensioactif et un composé miscible avec l'eau et de forte densité (tel que défini précédemment) à une ultracentrifugation. L'agent tensio-actif provoque le 5 démasquage par déplacement du macromonomère de la surface de la particule inorganique et facilite la dispersion des particules en stabilisant la suspension pour la séparation. Le composé à forte densité permet d'augmenter la densité de l'eau et sa viscosité limite l'agrégation. L'ultracentrifugation permet d'apporter l'énergie nécessaire à la rupture 10 des liaisons hydrogène et d'accélérer la séparation qui favorise la sédimentation des particules inorganiques tout en maintenant les particules de polymère dans le surnageant.

Au cours d'une étape 4), la zone Z2 des particules 15 inorganiques redevenue libre après démasquage peut être fonctionnalisée par des fonctions F2. Par exemple, lorsque la zone de la surface non masquée Z1 des nanoparticules est fonctionnalisée à partir de trialcoxysilanes et porte par conséquent des groupes F1 alkyles, on peut envisager de 20 fixer des groupements amine sur la zone Z2 masquée pendant la réaction avec le trialcoxysilane puis démasquée. Cette étape peut être effectuée en ajoutant par exemple du γ -aminopropyltriméthoxysilane (γ -APS) en présence d'ammoniac à une suspension de particules démasquée après élimination des 25 nodules de polymère.

La présence des groupements amine et leur localisation régiosélective à la surface des particules finales peut être révélée par la fixation de nanoparticules d'or dont l'affinité pour les fonctions amine a été décrite, notamment par 30 S.L. Westcott, et al. (Langmuir 1998, 14, 5396-5401). La localisation des particules d'or fixées sur les groupes amine est visible sur les micrographies MET.

Les particules difonctionnalisées de manière régiosélective de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreux domaines techniques. Une modification appropriée de 35 leur caractère amphiphile en fonction de leur caractéris-

tique chimique, et le choix d'une taille particulière permettent de stabiliser de nombreuses émulsions "huile/eau". Ainsi, les particules pourraient être utiles notamment dans l'industrie des peintures. Les tensio-actifs utilisés 5 actuellement dans les peintures aqueuses contenant des pigments blancs (par exemple TiO_2) provoquent progressivement un jaunissement de la peinture. Les particules de TiO_2 modifiées en surface de manière à présenter une zone Z1 portant des groupes hydrophobes et une zone Z2 portant des 10 groupes hydrophiles pourraient jouer successivement le rôle de stabilisant de la peinture, puis de pigments blancs.

La présente invention est décrite plus en détail par les exemples suivants qui sont donnés à titre d'illustration et auxquels elle n'est cependant pas limitée.

15

Exemple 1

Préparation de nanoparticules de silice

On a préparé une solution hydroalcoolique basique en ajoutant 40 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque à pourcentage massique moyen de 27% en ammoniac à un 500 mL 20 d'éthanol à 50°C sous barbotage d'argon. Après homogénéisation, on a ajouté 15 mL de tétraéthoxysilane en tant que précurseur de silice, et on a laissé le milieu réactionnel pendant 15 heures, sous agitation modérée. On a ainsi obtenu des nanoparticules de silice ayant un diamètre Φ d'environ 25 100 nm.

Après la fin de la synthèse, les excès de réactifs ont été éliminés par des dialyses successives dans des sacs de dialyse immergés dans de l'eau distillée de façon à échanger le solvant éthanol contre de l'eau. Les sacs de dialyse sont 30 constitués par une membrane en cellulose régénérée. La dialyse est considérée comme terminée lorsque le pH de l'eau à l'extérieur de la membrane se rapproche de la neutralité (entre 7 et 8). La suspension obtenue a été concentrée en immergeant le sac de dialyse dans une solution aqueuse concentrée contenant environ 200 g.L⁻¹ de Poly Ethylène Glycol 35

(35000 g.mol⁻¹). On a ensuite déterminé la concentration de silice dans la suspension en mesurant la masse d'un extrait sec, en vue de déterminer la concentration massique en silice de la suspension concentrée obtenue après la dialyse 5 finale.

Exemple 2

Modification de la surface des nanoparticules de silice par adsorption d'un macromonomère

10 A une suspension concentrée de nanoparticules de silice colloïdale obtenue après la dialyse finale du procédé de l'exemple 1, on a ajouté une solution aqueuse de poly- (éthylèneglycol) monométhyléther méthacrylate (qui est une macromolécule possédant une chaîne hydrophile terminée par une fonction polymérisable), dans des proportions telles que 15 la quantité de macromonomère soit proche de 2 mg par m² de silice (étant rappelé que la surface d'une nanoparticule de silice est prise égale à $4\pi r^2$, r étant le rayon moyen de la nanoparticule). Après agitation du mélange pendant 6 heures, le degré d'adsorption de la macromolécule sur la 20 silice a été considéré comme satisfaisant. Une dialyse a été effectuée dans les conditions mentionnées ci-dessus.

Exemple 3

Modification de la surface des nanoparticules de silice par greffage d'un trialkoxysilane fonctionnel

25 A une suspension de silice obtenue selon le procédé de l'exemple 1, on a ajouté un large excès de méthacryloxy-méthyltriéthoxysilane (environ 0,15 µmoles par m² de surface de silice)), après avoir ramené le milieu réactionnel à température ambiante. On a laissé le milieu réactionnel au repos pendant 12 heures pour que le composé s'adsorbe à la 30 surface des nanoparticules, puis on a porté le réacteur à 100°C afin d'assurer le greffage covalent du composé par réaction d'hydrolyse-condensation des groupes méthoxy avec les groupements silanol de la surface des nanoparticules de

silice. Ensuite, on a soumis la suspension de nanoparticules modifiées obtenues, à une dialyse.

Exemple 4

Préparation de nanoparticules hybrides

5 Des nanoparticules de silice modifiées en surface obtenues selon le procédé de l'exemple 2 ont été modifiées par fixation d'un nodule de polystyrène de la manière suivante :

10 - à 100 mL d'une suspension de nanoparticules modifiées à la concentration de 10 g.L^{-1} , on a ajouté un tensioactif non ionique (0,3 g dilués dans 2 mL d'eau distillée) de type Poly Ethylène Glycol nonylphénol éther, de sorte que la concentration en tensioactif (3 g.L^{-1}) soit supérieure à la Concentration Micellaire Critique dudit

15 tensioactif ;

20 - on a ajouté du styrène monomère (10 g, soit 11 mL), de sorte que sa concentration soit de 100 g.L^{-1} et on a agité vigoureusement le mélange afin d'assurer l'homogénéité de la suspension obtenue ;

25 - on a dégazé la suspension par circulation d'un courant d'azote et montée progressivement la température jusqu'à 70°C , qui est la condition standard pour la polymérisation du styrène ;

30 - lorsque l'équilibre thermique a été atteint, au bout de quinze minutes environ, on a ajouté un amorceur radicalaire, le persulfate de sodium, à raison de 0,5% en masse de monomère, (0,05 g dilués dans 2 mL d'eau distillée) afin d'initier la réaction de polymérisation. Après homogénéisation, l'agitation est ramenée à $300 \text{ tours.min}^{-1}$;

35 - après une durée de 60 min, on a ramené le milieu réactionnel à température ambiante, puis on a effectué une dialyse dans les conditions décrites précédemment pour éliminer les traces de monomère et d'amorceur n'ayant pas réagi ainsi que l'excès de tensioactif.

Les nanoparticules dissymétriques obtenues ont été caractérisées par MET. La figure 1 représente une micrographie d'une nanoparticule hybride obtenue, qui a une forme en "bonhomme de neige" dans laquelle la partie polymère a une taille supérieure à celle de la partie silice qui reste celle des nanoparticules de silice d'origine, à savoir 100 nm.

Des résultats similaires ont été obtenus en reproduisant le mode opératoire de cet exemple à partir des particules obtenues dans l'exemple 3.

10

Exemple 5

Fonctionnalisation de la partie inorganique non masquée de nanoparticules hybrides

8 mL de suspension de nanoparticules hybrides dans l'éthanol obtenues selon l'exemple 4 sont mélangés à 640 µL 15 d'ammoniaque et 10 µL de triméthyléthoxysilane. La réaction se poursuit pendant 3 heures à température ambiante sous agitation, puis le mélange réactionnel est porté une heure à 50°C pour stabiliser les liaisons covalentes entre l'organosilane et les nanoparticules de silice sans dégrader le 20 masque de polystyrène. Un prélèvement est alors dilué dans l'éthanol, puis examiné en MET. Il apparaît que le greffage de l'organosilane sur la surface libre de la silice n'affecte pas la géométrie de l'assemblage silice-polystyrène et le masque permet de protéger une partie de la silice sans 25 entraver la fonctionnalisation de l'autre partie.

Exemple 6

Démasquage des nanoparticules par centrifugation

L'addition d'un tensioactif à la suspension de particules hybrides modifiées avant centrifugation permet d'éviter 30 l'agglomération des particules après centrifugation. Le dodécylsulfate de sodium (SDS), à une concentration en solution supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC), est un tensioactif approprié. On a effectué plusieurs essais à l'aide de nanoparticules obtenues dans l'exemple 5,

pour vérifier l'influence de la concentration en tensioactif.

Pour une concentration en SDS de l'ordre de 5 CMC, un début de démasquage est constaté à partir d'une vitesse de 5 centrifugation de l'ordre de 40 000 t/min, et le démasquage est complet à partir d'environ 50 000 t/min. Si la concentration en SDS est nettement supérieure, par exemple de l'ordre de 7 CMC, un démasquage complet est obtenu à partir d'une vitesse de centrifugation de l'ordre de 20 000 t/min. 10 Le démasquage des particules hybrides modifiées peut être constaté sur les micrographies MET des suspensions de particules après centrifugation. Les nodules de polymère détachés des particules hybrides modifiées possèdent l'empreinte de la particule inorganique sous la forme d'une 15 encoche visible sur lesdites micrographies MET.

La figure 2 représente deux micrographies MET d'une suspension de particules obtenue après centrifugation d'une suspension de particules hybrides obtenues selon le procédé de l'exemple 5. La centrifugation a été effectuée à 50 000 20 t/min pendant 15 minutes à 20°C, les culots ont été redispersés par vortex et par sonication. "SiO₂" désigne les particules de silice démasquées, et "PS" désigne les nodules de polystyrène présentant une encoche correspondant à l'empreinte de la particule de silice. On peut ainsi évaluer 25 le démasquage des particules de silice par comptage sur les clichés MET (50 à 100 objets en moyenne). Le taux de déprotection correspond au rapport du nombre de particules de polystyrène présentant une encoche sur le nombre total de particules organiques présentes.

Démasquage de particules par sonication

Dans un mode de réalisation particulier, une suspension dans une solution de SDS à 4,7 CMC de particules de silice masquées par un nodule de polystyrène obtenues dans l'exemple 35 5 est soumis à une sonication dans une cuve à ultrasons

de type Fisherbrand FB 11002, à puissance maximale. Une durée de l'ordre de 10 min permet d'obtenir un démasquage sans dégradation des particules de polystyrène par échauffement. Ici également, le démasquage se constate sur les 5 micrographies MET des suspensions de particules, montrant des nodules de polymère détachés des particules inorganiques qui possèdent l'empreinte de la particule inorganique sous la forme d'une encoche.

Exemple 8

10 Séparation des particules inorganiques et des particules polymère après démasquage

Une suspension de particules démasquées obtenues à la fin de l'exemple 6 a été soumise à une centrifugation pendant environ 15 min à une vitesse de 20 000 t/min (soit 15 17417 g), pour sédimenter les particules inorganiques. Puis on a remplacé le surnageant initial par un mélange eau-glycérol à 22 % / SDS à 4,7 CMC, et on a effectué trois centrifugations successives à 50 000 tours soit 108854 g) à 20°C pendant 15 minutes. Le lycérol permet d'augmenter la 20 densité de l'eau et sa viscosité limite l'agrégation. Enfin, l'ultracentrifugation permet à la fois d'apporter l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons hydrogène et d'accélérer la séparation qui favorise la sédimentation des particules de silice tout en maintenant les particules de 25 polystyrène dans le surnageant. Le culot a été dispersé directement dans l'eau alors que le surnageant a été soumis à une dialyse contre de l'eau purifiée. La figure 3 représente les micrographies MET pour les particules de silice contenues dans le culot après centrifugation (à gauche) et pour 30 les particules de polystyrène contenues dans le surnageant (à droite).

Des résultats similaires ont été obtenus en reproduisant le mode opératoire du présent exemple à partir de l'exemple 7.

Exemple 9**Démasquage des nanoparticules par ultracentrifugation et séparation simultanée des espèces**

Les nanoparticules obtenues par le procédé de l'exemple 4 sont lavées par sédimentation en les centrifugeant à 20 000 t/min pendant 15 minutes. Le démasquage et l'isolation des billes de silice sont réalisés simultanément par trois centrifugations successives dans un mélange eau/SDS/glycérol à 50 000 t/min pendant 20 minutes. Il se forme trois phases : un culot blanc contenant la silice ; un surnageant opaque contenant du polystyrène et quelques éléments M constitués par une nanoparticule de silice sur laquelle sont fixées deux nodules de polymère ; une couronne blanche sur le dessus provenant du crémage du polystyrène. Ce mode de démasquage permet ainsi d'isoler les nanoparticules de silice dont une partie de la surface est modifiée par le triméthyléthoxysilane, puisque le culot résultant de la centrifugation ne contient que ce type de nanoparticules.

La figure 4 est une micrographie MET représentant à gauche le surnageant opaque contenant les nanoparticules isolées de polymères et les particules composites M, et à droite, les nanoparticules de silice modifiées présentes dans le culot.

Exemple 10**Post-fonctionnalisation des nanoparticules de silice démasquées**

A 8 mL d'une suspension dans l'éthanol de nanoparticules de silice extraites du culot dans le procédé de l'exemple 6, on ajoute 640 µL d'ammoniaque et 6 µL de γ -APS. La réaction se poursuit pendant 3 heures à température ambiante sous agitation, puis le mélange réactionnel est porté une heure à 50°C pour stabiliser les liaisons covalentes entre l'organosilane et les nanoparticules de silice.

La fixation des groupements amino apportés par le γ -APS

est vérifiée par fixation de nanoparticules d'or de la manière suivante. La suspension de nanoparticules obtenue après traitement par γ -APS est dispersée dans l'eau, puis on ajoute 24 mL de solution colloïdale d'or et on laisse sous 5 agitation à température ambiante pendant au moins quatre heures. Les nanoparticules sédimentées sont ensuite lavées à l'eau, puis observées en MET. La figure 5 représente les nanoparticules de silice obtenues après traitement par les nanoparticules d'or. Il apparaît ainsi que le nodule de 10 polymère formé sur les nanoparticules de silice dans l'exemple 3 ont joué le rôle de masque lors de l'étape de fixation de groupements triméthoxysilane décrite dans l'exemple 4. Ainsi, les nanoparticules de silice sont bien difonctionnelles et dissymétriques puisque les fonctions NH_2 15 (identifiables par les nanoparticules d'or qu'elles ont fixées) sont regroupées dans une zone de la surface des nanoparticules et les fonction CH_3 sont regroupées dans une zone distincte de la surface des nanoparticules.

Les nanoparticules d'or peuvent être obtenues par les 20 procédés de l'art antérieur, par exemple par le procédé dit "par voie citrate" (Cf. A. Meier, et al., *Nanoparticules in solids and solutions*, 421-449, 1996), ou par le procédé dit "par voie THPC (chlorure de tetrakis(hydroxyméthyl)phosphonium) (Cf. T. Pham, et al., *Langmuir*, 18, 4915-4920, 2002).

Revendications

1. Particules de dimensions nanométriques ou mésoscopiques, constituées par un matériau inorganique, caractérisées en ce que leur surface est divisée en deux zones Z1 et 5 Z2, la zone Z1 porte des groupes F1 et la zone Z2 porte des groupes F2 différents des groupes F1, la zone Z1 étant exempte de groupes F2 et la zone Z2 étant exempte de groupes F1.

10 2. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'aire de chaque zone représente au moins 5% de l'aire totale d'une particule.

3. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'aire de chaque zone représente au moins 10% de l'aire totale d'une particule.

15 4. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que le matériau inorganique A est un oxyde minéral ou un métal.

20 5. Particules selon la revendication 4, caractérisées en ce que le matériau inorganique est un oxyde minéral choisi parmi la silice, les oxydes de fer, les aluminosilicates, le dioxyde de titane et l'alumine.

6. Particules selon la revendication 4, caractérisées en ce que le métal est choisi parmi les métaux stables en milieu aqueux.

25 7. Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce que le matériau inorganique A est la silice.

8. Procédé pour la préparation de particules selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

30 1) masquage d'une zone Z2 de la surface des particules initiales par fixation d'un nodule de polymère ;
2) traitement des particules masquées obtenues à la fin de l'étape 1) pour obtenir une modification de la zone de surface Z1 non masquée desdites particules ;
35 3) élimination du nodule de polymère après modification de la zone Z1;

4) éventuellement, modification de la surface de la zone Z2 des particules après démasquage.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les particules initiales utilisés lors de l'étape 1) 5 ont une forme de sphère, d'ellipse, de disque, de plaquette ou de bâtonnet.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le polymère utilisé pour le masquage de la zone Z2 de la surface des particules initiales comprend des unités 10 récurrentes $-\text{CH}_2-\text{CRR}'-$, identiques ou différentes, dans lesquelles :

- R représente H ou un groupe alkyle
- R' représente H, un groupe alkyle, un groupe aryle, un 15 groupe alkylaryle, un alkénylaryle, un groupe pyridyle, un groupe nitrile, un groupe $-\text{COOR}''$ ou un groupe $-\text{OC(O)R}''$ dans lesquels R'' est H, un alkyle ou un alkényle.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que R, R' et/ou ou R'' représentent indépendamment les uns 20 des autres un groupe alkyle ou un groupe aryle qui porte un groupe fonctionnel.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit polymère est réticulé ou non réticulé.

13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit polymère est un polystyrène ou un copolymère de 25 styrène et de divinylbenzène sont particulièrement préférés comme matériau pour le nodule de polymère.

14. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'étape 1) comprend les étapes suivantes :

30 1a) modification de la surface des particules initiales à l'aide d'un agent de couplage C qui comprend une fonction Fc qui présente une affinité pour un ou plusieurs précurseurs du polymère B ;

35 1b) mise en contact des particules initiales modifiées obtenues à la fin de l'étape 1a) avec le(s) précurseurs du polymère B, en présence d'un amorceur radicalaire et d'un agent tensioactif en solution dans un solvant, dans des

proportions qui permettent la formation d'un nodule de polymère par particule initiale.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'agent de couplage, désigné ci-après par 5 macromonomère, est une macromolécule possédant une chaîne hydrophile terminée par une fonction polymérisable F_c .

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le macromonomère est choisi parmi les poly(oxyde d'éthylène), les hydroxycelluloses, les poly(vinylpyrrolidone), les poly(acide acrylique) et les poly(alcool polyvinyle), lesdits composés portant ladite fonction F_c .

17. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'étape 1a) est mise en œuvre par greffage covalent 15 d'un agent de couplage portant une fonction F_c copolymérisable avec le(s) précurseur(s) du polymère.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le matériau constituant les particules initiales est un oxyde minéral, et l'agent de couplage fixé par greffage covalent est choisi parmi les dérivés organométalliques tels 20 que les organosilanes répondant à la formule $R^1_nSiX_{4-n}$ ($n=1$ à 3), dans laquelle X est un groupe hydrolysable et R^1 est un radical comprenant ledit groupe fonctionnel F_c .

19. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce les particules initiales sont mises en suspension à pH 25 proche de la neutralité de sorte qu'elles sont chargées en surface, en présence d'un composé amphiphile constitué par une partie hydrophobe qui possède un groupe polymérisable et par une tête polaire qui porte une charge opposée à celle de la surface

30 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le composé amphiphile est choisi parmi les composés dérivés de styrène sulfonates (à tête polaire hydrophile chargée négativement) et les alkylammonium quaternaires (à tête polaire chargée positivement), les deux types de 35 composés étant porteurs d'un groupe hydrophobe terminé par une fonction polymérisable.

21. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'étape 1b) est effectuée en mettant en contact les particules modifiées obtenues à la fin de l'étape 1a) avec un ou plusieurs monomères précurseurs du polymère en 5 présence d'un amorceur de polymérisation, le(s)dit(s) monomère(s) portant des fonctions F_B capables de réagir avec les fonctions F_C .

22. Procédé selon la revendication 14 dans lequel l'agent de couplage utilisé lors de l'étape 1) est un 10 macromonomère fixé sur la particule initiale par adsorption, caractérisé en ce que, lors de l'étape 2), on élimine le macromonomère de la zone Z1 par désorption, puis on met en contact les particules avec un composé capable de réagir avec les fonctions hydroxyle qui se trouvent à la surface de 15 la zone Z1.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que ledit composé est un trialkoxysilane porteur d'un groupe fonctionnel $-CH_2-CH_2-CH_2X$ dans lequel X est une amine, 20 un thiol ou un groupement glycidoxy, ledit groupement permettant éventuellement des couplages ultérieurs avec d'autres molécule.

24. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'agent de couplage portant la fonction F_C est greffé par une liaison covalente sur la particule inorganique 25 initiale, ladite fonction F_C étant la fonction F_1 que l'on souhaite fixer sur la zone Z1.

25. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'agent de couplage portant la fonction F_C est greffé par une liaison covalente sur la particule inorganique 30 initiale, et en ce que l'on transforme les fonctions F_C en fonctions F_1 par voie chimique.

26. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'étape 3) est effectuée par centrifugation ou par sonication.

1 /2

Fig. 1

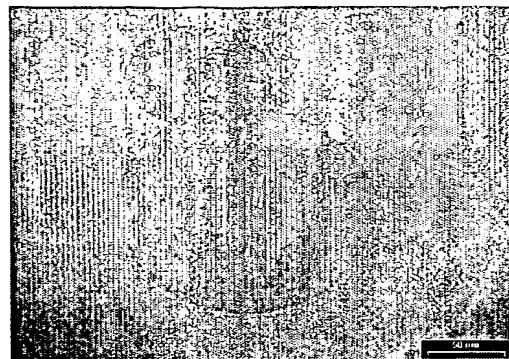


Fig. 2

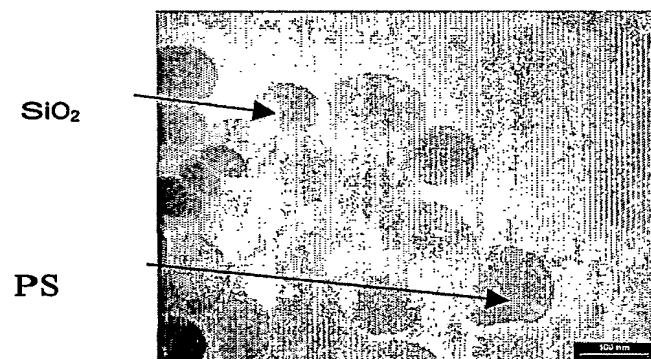
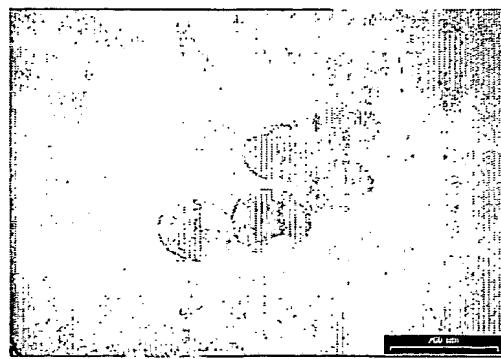
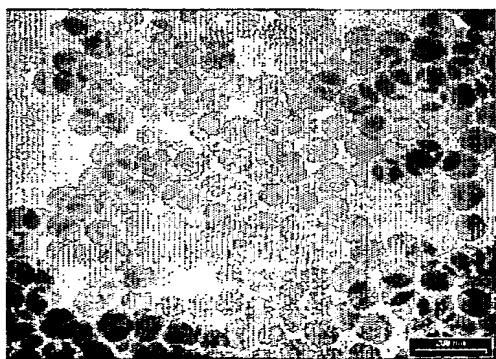


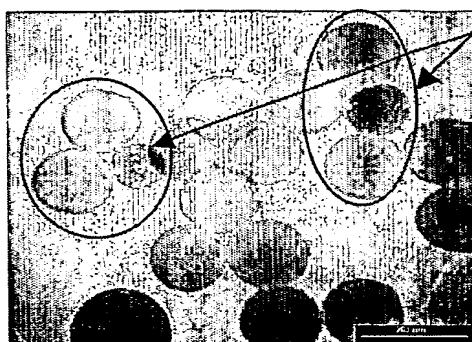
Fig. 3



BEST AVAILABLE COPY

2 /2

Fig. 4



M

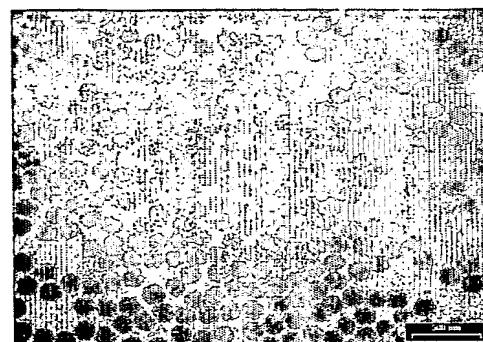
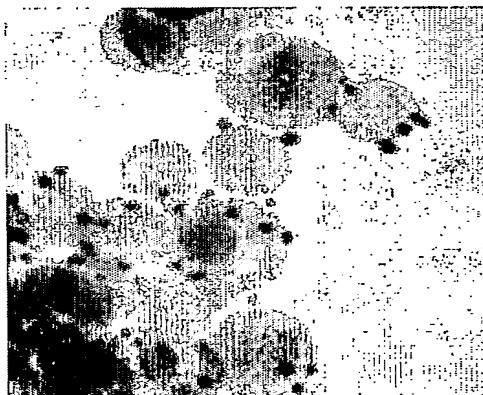
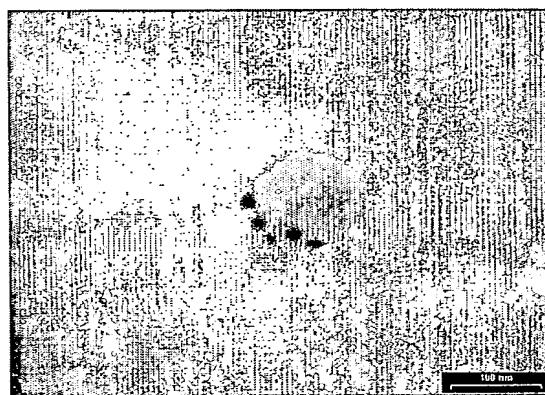


Fig. 5



BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/002836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J13/22 C09C1/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ^a | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------------------|---|-----------------------|
| X | <p>CASAGRANDE C ET AL: ">: REALISATION ET PREMIERES OBSERVATIONS DES PROPRIETES INTERFACIALES JANUS BEADS: REALIZATION AND FIRST OBSERVATION OF INTERFACIAL PROPERTIES" COMPTE RENDUS DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES. SERIE II: MECANIQUE, PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE LA TERRE, SCIENCES DE L'UNIVERS, GAUTHIER-VILLARS. MONTREUIL, FR, vol. 306, no. SERIE II, 1988, pages 1423-1425, XP001216718 ISSN: 1251-8069 the whole document</p> <p>-----</p> <p>-/-</p> | 1-5, 7 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^a Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|--|--|
| 23 March 2005 | 11/04/2005 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Bork, A-M |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/002836

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | <p>PETIT L ET AL: "Sub-micrometer silica spheres dissymmetrically decorated with gold nanoclusters" MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM, NL, vol. 51, no. 6, December 2001 (2001-12), pages 478-484, XP004320531 ISSN: 0167-577X page 481, left-hand column, paragraph 3 - page 483, left-hand column, paragraph 4; figures 2-4</p> <p>-----</p> | 1-5,7 |
| X | <p>WO 01/85324 A (CHANE CHING JEAN YVES ;RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 15 November 2001 (2001-11-15) cited in the application page 5, line 8 - page 6, line 26 page 8, line 3 - page 11, line 16; claims 1-10</p> <p>-----</p> | 1-7 |
| A | <p>RECULUSA S ET AL: "SYNTHESSES OF RASPBERRYLIKE SILICA/POLYSTYRENE MATERIALS" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 14, no. 5, May 2002 (2002-05), pages 2354-2359, XP001162221 ISSN: 0897-4756 cited in the application the whole document</p> <p>-----</p> | 1-16,21 |
| P,X | <p>WO 2004/044061 A (PONCET-LEGRAND CELINE ;RECULUSA STEPHANE (FR); RAVAINE SERGE (FR);) 27 May 2004 (2004-05-27) cited in the application the whole document</p> <p>-----</p> | 1-7 |
| P,A | | 8-21 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/002836

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|------------------|
| WO 0185324 | A 15-11-2001 | FR 2808704 A1 | | 16-11-2001 |
| | | AU 5851901 A | | 20-11-2001 |
| | | BR 0110714 A | | 11-02-2003 |
| | | CA 2408123 A1 | | 15-11-2001 |
| | | CN 1438917 A | | 27-08-2003 |
| | | EP 1283744 A1 | | 19-02-2003 |
| | | WO 0185324 A1 | | 15-11-2001 |
| | | JP 2004513758 T | | 13-05-2004 |
| | | US 2004029978 A1 | | 12-02-2004 |
| WO 2004044061 | A 27-05-2004 | FR 2846572 A1 | | 07-05-2004 |
| | | WO 2004044061 A1 | | 27-05-2004 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/002836

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01J13/22 C09C1/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C09C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X | <p>CASAGRANDE C ET AL: ">: REALISATION ET PREMIERES OBSERVATIONS DES PROPRIETES INTERFACIALES JANUS BEADS: REALIZATION AND FIRST OBSERVATION OF INTERFACIAL PROPERTIES"</p> <p>COMPTE RENDUS DES SEANCES DE L'ACADEMIE DES SCIENCES. SERIE II:MECANIQUE, PHYSIQUE, CHIMIE, SCIENCES DE LA TERRE, SCIENCES DE L'UNIVERS, GAUTHIER-VILLARS.</p> <p>MONTREUIL, FR,</p> <p>vol. 306, no. SERIE II, 1988, pages 1423-1425, XP001216718</p> <p>ISSN: 1251-8069</p> <p>Le document en entier</p> <p>-----</p> <p>-/-</p> | 1-5, 7 |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 mars 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/04/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bork, A-M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002836

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X | <p>PETIT L ET AL: "Sub-micrometer silica spheres dissymmetrically decorated with gold nanoclusters" MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM, NL, vol. 51, no. 6, décembre 2001 (2001-12), pages 478-484, XP004320531 ISSN: 0167-577X page 481, colonne de gauche, alinéa 3 - page 483, colonne de gauche, alinéa 4; figures 2-4</p> <p>-----</p> | 1-5,7 |
| X | <p>WO 01/85324 A (CHANE CHING JEAN YVES ;RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 15 novembre 2001 (2001-11-15) cité dans la demande page 5, ligne 8 - page 6, ligne 26 page 8, ligne 3 - page 11, ligne 16; revendications 1-10</p> <p>-----</p> | 1-7 |
| A | <p>RECULUSA S ET AL: "SYNTHESSES OF RASPBERRYLIKE SILICA/POLYSTYRENE MATERIALS" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 14, no. 5, mai 2002 (2002-05), pages 2354-2359, XP001162221 ISSN: 0897-4756 cité dans la demande le document en entier</p> <p>-----</p> | 1-16,21 |
| P,X | <p>WO 2004/044061 A (PONCET-LEGRAND CELINE ;RECULUSA STEPHANE (FR); RAVAIN SERGE (FR);) 27 mai 2004 (2004-05-27) cité dans la demande</p> <p>-----</p> | 1-7 |
| P,A | <p>le document en entier</p> <p>-----</p> | 8-21 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs

Membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002836

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | | Date de publication |
|---|------------------------|---|----|------------|------------------------|
| WO 0185324 | A 15-11-2001 | FR 2808704 | A1 | 16-11-2001 | |
| | | AU 5851901 | A | 20-11-2001 | |
| | | BR 0110714 | A | 11-02-2003 | |
| | | CA 2408123 | A1 | 15-11-2001 | |
| | | CN 1438917 | A | 27-08-2003 | |
| | | EP 1283744 | A1 | 19-02-2003 | |
| | | WO 0185324 | A1 | 15-11-2001 | |
| | | JP 2004513758 | T | 13-05-2004 | |
| | | US 2004029978 | A1 | 12-02-2004 | |
| WO 2004044061 | A 27-05-2004 | FR 2846572 | A1 | 07-05-2004 | |
| | | WO 2004044061 | A1 | 27-05-2004 | |